

Notizen

Addition von Pentacarbonylrhenat an koordiniertes Benzol: Ein σ,π -verbrückter, dynamischer Cyclohexadienyl-Komplex, (OC)₅Re- μ -($\eta^1:\eta^5$ -C₆H₆)Mn(CO)₃

Burkhard Niemer, Manfred Steimann und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

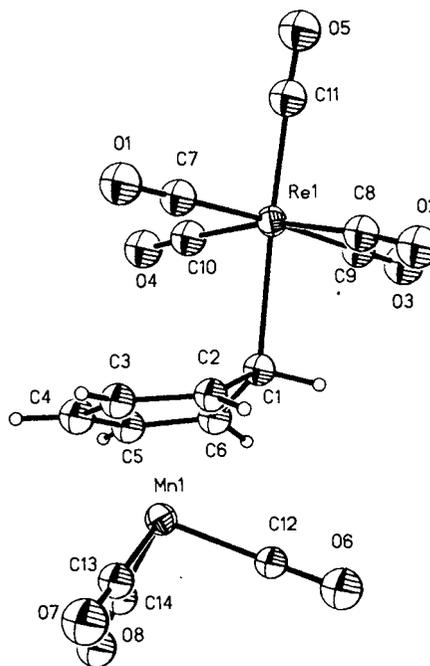
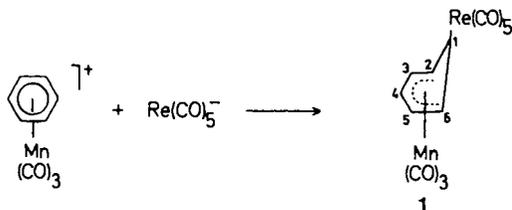
Eingegangen am 31. Mai 1988

Addition of Pentacarbonylrhenate to Coordinated Benzene: A σ,π -Bridged, Fluxional Cyclohexadienyl Complex, (OC)₅Re- μ -($\eta^1:\eta^5$ -C₆H₆)Mn(CO)₃

Nucleophilic addition of pentacarbonylrhenate to coordinated benzene in $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ gives the $\eta^1:\eta^5$ -cyclohexadienyl-bridged title compound **1**. The structure of **1** has been determined by X-ray analysis. **1** is the first example of fluxional behaviour in η^5 -cyclohexadienyl complexes.

Die Addition von Nucleophilen an koordinierte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe ist eine der grundlegenden Reaktionstypen in der metallorganischen Chemie¹⁾. Der Einsatz von Carbonylmetallaten anstelle von üblichen Nucleophilen hat zu einer Reihe von neuartigen Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplexen^{2,3)} geführt.

Wir fanden nun, daß sich Carbonylmetallate sogar an Benzol in kationischen Komplexen addieren lassen. Die Umsetzung von Pentacarbonylrhenat mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ liefert den σ,π -Kohlenwasserstoff-verbrückten Komplex **1**⁴⁾.

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall

Als Nebenprodukt wurde $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gefunden. Für die Bildung von **1** ist vor allem die vergleichsweise stabile Rhenium-Kohlenstoff- σ -Bindung⁵⁾ verantwortlich. Mit anderen metallorganischen Nucleophilen wie $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ treten Redox-Reaktionen in den Vordergrund.

Die Kristallstrukturbestimmung zeigt die *exo*-Stellung der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe in **1** (Abb. 1).

Die Molekül-Struktur im Kristall von **1** läßt sich als Ohrensessel (allerdings mit nur drei Beinen) beschreiben; zwei $\text{Re}-\text{C}-\text{O}$ -Gruppen stehen symmetrisch über dem C_6H_6 -Ring. Die $\text{C}-\text{C}$ -Abstände im Liganden und seine Deformation sind vergleichbar mit denen in einkernigen Cyclohexadienylmetalltricarbylen von Chrom⁶⁾, Mangan⁷⁾ und Eisen⁶⁾. Diese Komplexe fanden in theoretischer Hinsicht Beachtung⁸⁾.

Komplex **1** erweist sich als ein Paradebeispiel für dynamisches Verhalten bei metallorganischen Verbindungen. Im ¹H-NMR-Spektrum wird bei Raumtemp. für die sechs Cyclohexadienyl-Pro-

tonen nur ein Signal gefunden. Bei -72°C treten die für das starre Cyclohexadienyl-Gerüst zu erwartenden vier Signalgruppen des $\text{ABB}'\text{CC}'\text{D}$ -Spin-Systems hervor. Die Koaleszenz-Temperatur liegt bei ca. -20°C (Abb. 2). Bei monometallischen Mangan-Komplexen mit Cyano- bzw. Alkyl-substituierten η^5 -Cyclohexadienyl-Liganden konnte Cyanid-⁹⁾ bzw. *endo*-Hydrid-Wanderung¹⁰⁾ anhand sich bildender Isomere nachgewiesen werden; wegen Zersetzung bei höheren Temperaturen ließ sich ein dynamisches Verhalten jedoch nicht belegen. Verbindung **1** zersetzt sich bei Raumtemp. in $[\text{D}_8]$ Toluol innerhalb von 1 h. Die Festsubstanz ist nur bei 0°C unter Argon über längere Zeit haltbar. Die geringe Energiebarriere für die Fluktuation in **1**, die vermutlich wie bei verschiedenen Metall- σ -gebundenen Polyenylen über einen 1,2-Shift verläuft, kann auf die im Vergleich zu $\text{C}-\text{C}$ - bzw. $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen deutlich schwächere $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung (ca. 220 kJ/mol)⁵⁾ zurückgeführt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. U. Nagel danken wir für Diskussionen zur Kristallstrukturanalyse.

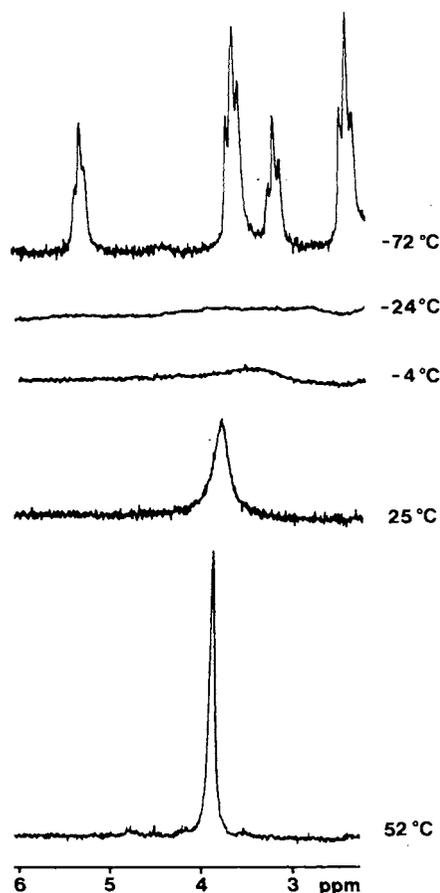
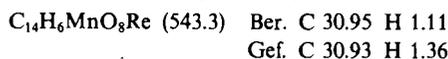


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei verschiedenen Temperaturen

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tricarbonylmangan- μ -(η^1 : η^2 -cyclohexadienyl)pentacarbonylrhenium (1): Eine gelbe Suspension von 200 mg (0.66 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{BF}_4^{11)}$ in 10 ml THF (-60°C) wird unter Rühren mit einer Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml THF (Raumtemp.), die aus 354 mg (0.54 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wird, versetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel bei -25°C von der orangefelben, klaren Reaktionslösung abgezogen und der gelbbraune Rückstand kurz i. Hochvak. getrocknet. Dann wird **1** bei Raumtemp. durch mehrmaliges Digerieren (15 mal) mit je 10 ml Pentan aus dem Rückstand herausgelöst. Die ersten vier Extrakte sind mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ verunreinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels und mehrstündiges Trocknen i. Hochvak. wird **1** als orangefelbes Pulver isoliert. Ausb. 210 mg (59%), Zers. ab 70°C unter Rotfärbung und Sublimation von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. – IR (Hexan): $\nu = 2118\text{ cm}^{-1}$ w, 2018 vs, 2010 vs, 1991 s, 1945 s, 1936 s (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): 52°C : $\delta = 3.90$ (s); 28°C : $\delta = 3.79$ (br.); -72°C : $\delta = 5.31$ (t, 4-H), 3.67 (dd, 3,5-H), 3.24 (t, 1-H), 2.44 (dd, 2,6-H).



Kristallstrukturbestimmung von 1 bei -90°C :¹²⁾ Komplex **1** wurde aus Pentan kristallisiert und ein Bruchstück der Größe

$0.1 \times 0.15 \times 0.4$ mm mit Siliconfett auf einen Glasfaden geklebt. – Kristalldaten: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{MnO}_8\text{Re}$, $M = 543.3$ g/mol, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14, nicht standard), $a = 684.1(2)$, $b = 1311.4(5)$, $c = 1732.6(5)$ pm, $\beta = 94.25(2)^\circ$, $V = 1.550(3)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.33$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 87.3$ cm⁻¹. – Datensammlung und Auswertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur -90°C , ω -Scan, 2θ -Bereich $4-50^\circ$, Scangeschwindigkeit $4-30^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I <$

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **1**

Re(1)-C(1)	234.0(8)	Re(1)-C(7)	199.9(9)
Re(1)-C(8)	199.5(8)	Re(1)-C(9)	199.1(9)
Re(1)-C(10)	198.7(8)	Re(1)-C(11)	198.2(10)
Mn(1)-C(2)	224.0(8)	Mn(1)-C(3)	213.9(9)
Mn(1)-C(4)	209.8(8)	Mn(1)-C(5)	213.6(9)
Mn(1)-C(6)	226.6(8)	Mn(1)-C(12)	181.0(8)
Mn(1)-C(13)	179.3(9)	Mn(1)-C(14)	181.1(9)
C(1)-C(2)	151.0(12)	C(1)-C(6)	149.9(12)
C(2)-C(3)	139.9(11)	C(3)-C(4)	142.0(12)
C(4)-C(5)	140.3(13)	C(5)-C(6)	138.7(12)
C(7)-O(1)	113.4(11)	C(8)-O(2)	113.1(10)
C(9)-O(3)	113.4(11)	C(10)-O(4)	115.5(10)
C(11)-O(5)	114.0(12)	C(12)-O(6)	115.6(10)
C(13)-O(7)	118.1(11)	C(14)-O(8)	114.3(11)
C(1)-Re(1)-C(7)	88.9(3)	C(1)-Re(1)-C(8)	79.3(3)
C(7)-Re(1)-C(8)	90.5(3)	C(1)-Re(1)-C(9)	87.9(3)
C(7)-Re(1)-C(9)	176.8(3)	C(8)-Re(1)-C(9)	89.0(3)
C(1)-Re(1)-C(10)	89.1(3)	C(7)-Re(1)-C(10)	90.6(3)
C(8)-Re(1)-C(10)	168.3(3)	C(9)-Re(1)-C(10)	89.3(3)
C(1)-Re(1)-C(11)	175.8(3)	C(7)-Re(1)-C(11)	91.5(4)
C(8)-Re(1)-C(11)	96.5(3)	C(9)-Re(1)-C(11)	91.6(3)
C(10)-Re(1)-C(11)	95.1(4)	C(2)-Mn(1)-C(3)	37.2(3)
C(2)-Mn(1)-C(4)	67.8(3)	C(3)-Mn(1)-C(4)	39.1(3)
C(2)-Mn(1)-C(5)	78.2(3)	C(3)-Mn(1)-C(5)	69.2(3)
C(4)-Mn(1)-C(5)	38.7(3)	C(2)-Mn(1)-C(6)	62.7(3)
C(3)-Mn(1)-C(6)	77.7(3)	C(4)-Mn(1)-C(6)	66.8(3)
C(5)-Mn(1)-C(6)	36.6(3)	C(2)-Mn(1)-C(12)	88.5(3)
C(3)-Mn(1)-C(12)	124.3(3)	C(4)-Mn(1)-C(12)	150.8(4)
C(5)-Mn(1)-C(12)	122.2(4)	C(6)-Mn(1)-C(12)	87.6(3)
C(2)-Mn(1)-C(13)	100.6(4)	C(3)-Mn(1)-C(13)	86.8(4)
C(4)-Mn(1)-C(13)	104.9(4)	C(5)-Mn(1)-C(13)	141.7(3)
C(6)-Mn(1)-C(13)	163.0(4)	C(12)-Mn(1)-C(13)	95.8(4)
C(2)-Mn(1)-C(14)	167.2(3)	C(3)-Mn(1)-C(14)	139.1(3)
C(4)-Mn(1)-C(14)	103.5(4)	C(5)-Mn(1)-C(14)	89.1(4)
C(6)-Mn(1)-C(14)	105.6(3)	C(12)-Mn(1)-C(14)	96.6(4)
C(13)-Mn(1)-C(14)	90.6(4)	Re(1)-C(1)-C(2)	114.4(5)
Re(1)-C(1)-C(6)	116.6(5)	C(2)-C(1)-C(6)	102.5(7)
Mn(1)-C(2)-C(1)	94.4(5)	Mn(1)-C(2)-C(3)	67.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)	122.1(7)	Mn(1)-C(3)-C(2)	75.4(5)
Mn(1)-C(3)-C(4)	68.9(5)	C(2)-C(3)-C(4)	118.5(8)
Mn(1)-C(4)-C(3)	72.0(5)	Mn(1)-C(4)-C(5)	72.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)	118.7(8)	Mn(1)-C(5)-C(4)	69.2(5)
Mn(1)-C(5)-C(6)	76.8(5)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(8)
Mn(1)-C(6)-C(1)	93.7(5)	Mn(1)-C(6)-C(5)	66.6(5)
C(1)-C(6)-C(5)	123.2(8)	Re(1)-C(7)-O(1)	178.0(7)
Re(1)-C(8)-O(2)	174.2(7)	Re(1)-C(9)-O(3)	178.7(8)
Re(1)-C(10)-O(4)	176.0(7)	Re(1)-C(11)-O(5)	178.9(8)
Mn(1)-C(12)-O(6)	178.2(8)	Mn(1)-C(13)-O(7)	177.2(8)
Mn(1)-C(14)-O(8)	178.1(7)		

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter [$\times 10^{-1}$ pm²] von **1**

	x	y	z	U
Re(1)	658(1)	6231(1)	8111(1)	25(1) ^{a)}
Mn(1)	1240(2)	6921(1)	5310(1)	26(1) ^{a)}
C(1)	74(11)	6380(6)	6768(5)	25(2)
C(2)	327(11)	7445(7)	6461(5)	27(2)
C(3)	2160(11)	7828(7)	6297(5)	32(2)
C(4)	3643(12)	7127(7)	6120(5)	33(2)
C(5)	3194(13)	6084(7)	6093(5)	32(2)
C(6)	1360(11)	5762(7)	6283(5)	29(2)
C(7)	1990(12)	7588(7)	8124(5)	32(2)
O(1)	2704(9)	8368(5)	8117(4)	43(2)
C(8)	-1957(11)	6912(7)	8040(5)	29(2)
O(2)	-3462(9)	7265(5)	7939(4)	42(2)
C(9)	-694(11)	4886(7)	8034(5)	31(2)
O(3)	-1431(9)	4111(6)	7995(4)	45(2)
C(10)	3176(12)	5536(7)	7949(5)	32(2)
O(4)	4605(9)	5129(5)	7810(4)	42(1)
C(11)	955(13)	6143(7)	9255(6)	35(2)
O(5)	1100(10)	6103(5)	9914(4)	49(2)
C(12)	-1262(11)	6517(7)	5069(5)	28(2)
O(6)	-2876(10)	6281(5)	4928(4)	44(2)
C(13)	1055(11)	8091(7)	4774(5)	30(2)
O(7)	926(10)	8882(5)	4450(4)	46(2)
C(14)	2298(12)	6290(6)	4510(5)	32(2)
O(8)	2920(9)	5898(6)	3993(4)	44(2)

a) Äquivalente isotrope U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

400, Maximum bei $I > 3000$ counts/sec), 8048 Reflexe gemessen ($\pm h, \pm k, \pm l$), zu 2702 unabhängigen gemittelt ($R_{\text{Merge}} = 0.0197$), davon 2411 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 180 Messungen im ψ -Scan (min. relative Transmission 0.42). – Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-Recycling, 107 Parameter verfeinert (Re, Mn anisotrop, C, O isotrop), H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, $R = 0.0470$, $R_w = 0.0484$, [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $1.79 \cdot 10^{-6}$ e/pm³, minimale Restelektronendichte $1.65 \cdot 10^{-6}$ e/pm³. – Tab. 1 enthält Bindungslängen und -winkel, Tab. 2 Atomkoordinaten und Thermalparameter.

K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* **97** (1985) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 505; W. Beck, H.-J. Müller, U. Nagel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 739, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 734; H.-J. Müller, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) C13; H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *Organometallics* **6** (1987) 193.

³⁾ R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C25.

⁴⁾ Entsprechend der Reaktion setzen sich auch η^6 -Toluol- und η^6 -Xylo(tricarbonyl)mangan- und -rhenium-Kationen mit $[Re(CO)_5]^-$ zu – im Vergleich zu **1** instabilen – Cyclohexadienylverbrückten Komplexen um.

⁵⁾ G. Al-Takhin, J. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 313.

⁶⁾ M. F. Semmelhack, H. T. Hall jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3535.

⁷⁾ M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1950; S. D. Ittel, J. F. Whitney, Y. K. Chung, P. G. Willard, D. A. Sweigart, *Organometallics* **7** (1988) 1323.

⁸⁾ R. Hoffmann, P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 598.

⁹⁾ P. J. C. Walker, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 622.

¹⁰⁾ G. A. M. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 134; W. Lamanna, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3490.

¹¹⁾ G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3807.

¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53252, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[143/88]

¹⁾ J.-E. Bäckvall, J. L. Davidson, S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, J. A. S. Howell, P. Powell in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Hrsg.), Bd. 1, Plenum Press, New York 1986 und dort zit. Literatur. – Für die Addition von organischen Nucleophilen an koordiniertes Benzol siehe: L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **84** (1984) 525; R. C. Bush, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2735; D. A. Sweigart, Y. K. Chung, E. D. Honig, T. J. Alavosus, W. A. Halpin, J. C. Williams, P. G. Willard, N. G. Connelly in *Organometallic Syntheses* (R. B. King, Hrsg.), Bd. 4, Elsevier, Amsterdam 1988.

²⁾ W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) C45; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466; W. Beck,